Zum Photoeffekt an dünnen Metallschichten

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

vorgelegt von
Friedhold Baumann
aus Stuttgart

— Göttingen 1959 —

D 7

Referent: Prof. Dr. R. Hilsch

Korreferent: Prof. Dr. W. Jost

Tag der mündlichen Prüfung: 20. 11. 1959

Zeitschrift für Physik 158, 607–622 (1960)

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Zum Photoeffekt an dünnen Metallschichten*

Von
FRIEDHOLD BAUMANN

Mit 11 Figuren im Text

(Eingegangen am 8. Februar 1960)

The photoelectric emission of thin metal layers produced by quenching condensation at low temperatures is measured immediately after condensation and after different annealing processes. The investigated metals are Pb, Sn, Bi and Sn + 10 at.-% Cu. During annealing two effects are observed. The photoelectric sensitivity is lowered and the threshold is shifted by an amount of some mμ. The energy dependence of the photoelectric sensitivity in layers of Pb and pure Sn can be described in the whole region by FOWLER's theory. The sensitivity decrease during annealing is discussed in terms of the precipitation of lattice defects and can be compared with the infrared absorption measurements on these layers by J. HASSE.

§ 1. Einleitung

Die Eigenschaften eines festen Körpers können bekanntlich durch den Einbau von Gitterfehlern wesentlich beeinflußt werden. Eine der Möglichkeiten zur Erzeugung solcher Gitterfehler bietet die Methode der abschreckenden Kondensation. Dabei wird die zu untersuchende Substanz als dünne Schicht im Hochvakuum auf eine Unterlage aufgedampft, die sich auf tiefer Temperatur befindet. Auf diese Weise konnte in einer Reihe von Arbeiten von HILSCH u. Mitarb. der Einfluß von Gitterfehlern u.a. auf das Widerstandsverhalten und die Supraleiteigenschaften dünner Metallschichten gezeigt werden[1].

In der vorliegenden Arbeit werden diese Untersuchungen auf den äußeren Photoeffekt ausgedehnt. Die Messungen werden an Blei-, Zinn- und Wismutschichten sowie an Zinnschichten mit einem Zusatz von 10 Atom-% Kupfer ausgeführt.

Nach Elektronenbeugungsaufnahmen entstehen die meisten Metalle, so auch Blei und Zinn, nach abschreckender Kondensation in ihrem normalen Gitter, während Wismutschichten und Zinnschichten mit Kupferzusatz in einem „flüssigkeitsähnlichen" Zustand bei tiefer Temperatur aufgebaut werden[2,3]. Durch Tempern auf Zimmertemperatur

* Über Teile dieser Arbeit wurde auf der Physikertagung 1959 in Berlin berichtet.

[1] Zusammenfassung von R. HILSCH u. W. MARTIENSSEN: Nuovo Cim. Suppl. 7, 480 (1958).

[2] BUCKEL, W.: Z. Physik **138**, 136 (1954).

[3] BUCKEL, W., u. H. BÜLOW: Z. Physik **145**, 141 (1956).

läßt sich der zunächst hohe Restwiderstand der Blei- und Zinnschichten kontinuierlich verringern[4,5]. Beim Erwärmen der „amorphen" Schichten von Wismut und Zinn mit 10 Atom-% Kupferzusatz treten charakteristische Widerstandsänderungen auf[4,6]. Man bemerkt eine sprunghafte Änderung beim Übergang „amorph"/kristallin in beiden Fällen im Temperaturbereich von etwa 20° K. Die Zinnschicht mit Kupferzusatz zeigt bei etwa 250° K noch eine zweite starke Widerstandsänderung.

Durch die abschreckende Kondensation lassen sich auch die Supraleiteigenschaften dieser Metallschichten beeinflussen. Hier sei in diesem Zusammenhang nur wiederholt, daß das Wismut, welches als kompaktes Material über 0,05° K nicht supraleitend wird[7], in der „flüssigkeitsähnlichen" Modifikation ein Supraleiter ist mit einer Übergangstemperatur von 6° K[4].

Für den äußeren Photoeffekt sind das Energiespektrum der Elektronen und die Gitterverhältnisse wesentlich. Man kann erwarten, daß sich die Veränderungen an abgeschreckt kondensierten Schichten auch am Photoeffekt in charakteristischer Weise beobachten lassen. Dazu sind lichtelektrische Messungen bei Heliumtemperatur auszuführen.

Bei diesen Messungen wird auch der Photoeffekt in unmittelbarer Nähe der langwelligen Grenze beim Übergang der Normalleitung zur Supraleitung untersucht. Dabei kann innerhalb der Meßgenauigkeit keine Änderung des Photoeffektes an den Zinn- und Wismutschichten und Zinnschichten mit 10 Atom-% Kupferzusatz festgestellt werden. Ob auch an den untersuchten Bleischichten mit dem Eintritt der Supraleitung keine Änderungen innerhalb der Meßgenauigkeit auftreten, kann noch nicht mit Sicherheit gesagt werden

Die Meßgenauigkeit hängt stark von der Steilheit der lichtelektrischen Empfindlichkeitskurve und von der Energie der eingestrahlten Lichtquanten ab. Strahlt man bei den drei erstgenannten Schichten im ungetemperten Zustand Lichtquanten ein, deren Energie z. B. 0,01 eV größer ist als die Austrittsarbeit, so ist die Meßgenauigkeit des Photostromes in der verwandten Anordnung nicht besser als $\pm 6\%$. Bei denselben Lichtquanten beträgt die Meßgenauigkeit bei der Bleischicht unmittelbar nach dem Aufdampfen $\pm 3\%$.

§ 2. Meßanordnung und Meßmethode

Für die Messungen wurde eine Kälteapparatur gebaut, wie sie im wesentlichen bereits von BUCKEL und HILSCH beschrieben wurde[5]. Fig. 1a zeigt einen Schnitt durch den unteren Teil der Apparatur. In

[4] BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **138**, 109 (1954).
[5] BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **131**, 420 (1952).
[6] SCHERTEL, A.: Phys. Verh. **2**, 102 (1951).
[7] KÜRTI, N., and F. E. SIMON: Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, **151**, 610 (1935).

den konzentrisch angeordneten Tanks befinden sich flüssiger Sauerstoff (*1*) und flüssiger Wasserstoff (*2* und *3*). Der flüssige Wasserstoff in Tank 3 kann abgepumpt werden. Dadurch wird das Druckgefäß (*D*) mit dem komprimierten Helium auf etwa 11,5° K abgekühlt. Durch einmalige Expansion nach SIMON kann das Helium dann im Gefäß *D* verflüssigt werden (80% Füllungsgrad). Durch anschließendes Abpumpen des flüssigen Heliums kann als tiefste Temperatur etwa 1,3° K erreicht werden.

Auf eine kristalline Quarzplatte (*Q*), die auf dem Präparathalter (*P*) festgeklemmt ist und im innigen Wärmekontakt mit dem Heliumdruck-

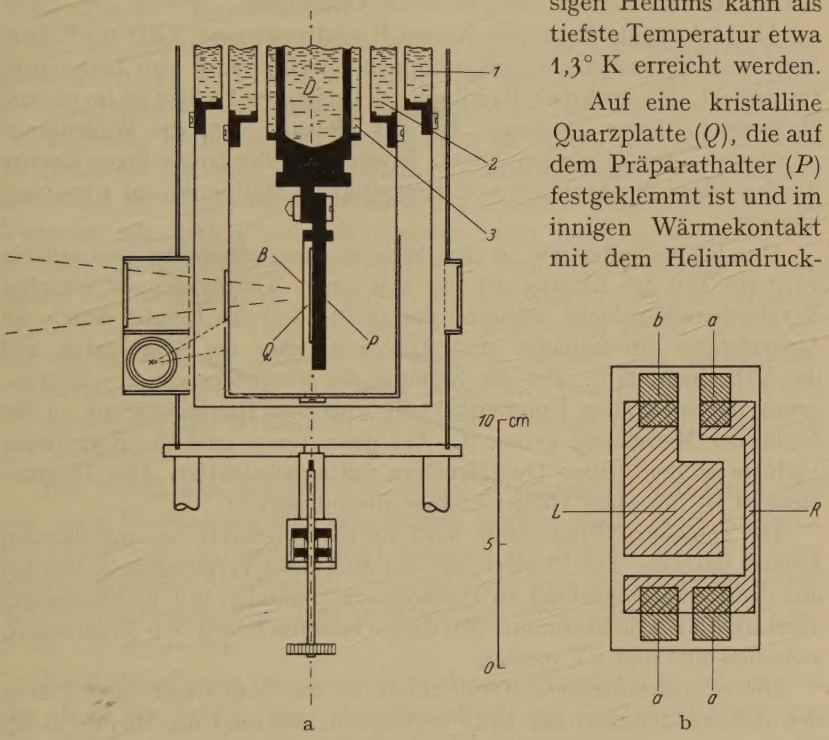


Fig. 1. a Schnitt durch den unteren Teil des Heliumkryostaten. Bezeichnungen im Text
b Schichtträger in natürlicher Größe. Bezeichnungen im Text

gefäß steht, wird die zu untersuchende Metallschicht kondensiert. Durch die Form der Blende (*B*) unmittelbar vor der Quarzplatte wird erreicht, daß zwei voneinander hochisolierte Schichten entstehen, die es erlauben, Widerstandsmessungen und lichtelektrische Messungen gleichzeitig und unter denselben Bedingungen auszuführen. Vor Einbau der Quarzplatte werden im Hochvakuum Goldelektroden aufgedampft. In Fig. 1 b ist die Form der Elektroden und der Schichten dargestellt. Die Elektroden *a* dienen zur Strom- und Spannungsmessung an der Schicht *R*; die Elektrode *b* stellt den Kontakt zu der Schicht *L* her, an welcher die lichtelektrischen Messungen durchgeführt werden. Der Meßraum

ist von zwei Abschirmbechern umgeben, die an den Tanks 1 und 2 festgeschraubt sind. Der innere Becher (20° K) hat ein Fenster für den Lichtdurchtritt, das mit einer kristallinen Quarzplatte abgedeckt ist, und eine Aufdampföffnung, welche durch eine Blendentür mittels eines Schraubenziehers von außen geschlossen werden kann. Der Schraubenzieher gleitet in einer Vakuumdurchführung. Der äußere Becher (90° K) hat drei entsprechende Öffnungen.

Als Lichtquelle dient eine Xenon-Hochdrucklampe XBO 301*. Ihre Strahlung wird in einem Spiegeldoppelmonochromator von Leiss spektral zerlegt. Die spektrale Bandbreite des zerlegten Lichtes ist im ganzen Meßbereich kleiner als 1 mμ. Bei der Messung wird die Wellenlänge schrittweise um 2,5 mμ verändert. In der Nähe der langwelligen Grenze werden öfters die Abstände von Meßpunkt zu Meßpunkt auf 1 mμ verkleinert.

Durch eine unter 45° in den Strahlengang gebrachte Quarzplatte wird ein Teil des Lichtes auf eine mit einem Thermoelement geeichte Vergleichszelle gelenkt, während der größte Teil des Lichtes durch die Quarzfenster im Gehäuse und Abschirmbecher des Kryostaten auf die Meßschicht fällt. Bei der Eichung der Vergleichszelle zur Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit wird das Thermoelement an die Stelle der Meßschicht gebracht. Auf diese Weise sind die Reflexionsverluste an den beiden Quarzfenstern mitberücksichtigt. Das Thermoelement ist mit einer Hefner-Lampe absolut geeicht.

Der gemessene Photostrom wird auf die Intensität des auffallenden Lichtes bezogen. Die Photoströme der Meß- und Vergleichszelle werden aus dem Spannungsabfall an Hochohmwiderständen mit Elektrometerverstärkern FH 56 bestimmt. Mit diesen Geräten lassen sich Spannungen zwischen 10^{-4} und 1 V messen.

Die zu untersuchende Metallschicht ist mit dem Elektrometer über den Ableitwiderstand zur Erde verbunden, während die Blende B als Anode auf +30 V gegen Erde liegt. Es werden somit nur die Elektronen gemessen, die die Schicht verlassen; Elektronen, die durch reflektiertes Licht an den Abschirmungen ausgelöst werden, liefern zum Meßstrom keinen nachweisbaren Beitrag.

Größter Wert wird auf eine gute elektrostatische Abschirmung der ganzen Apparatur, sowie auf eine gute elektrische Isolation der Meßleitung gelegt. Als Isolator wird poliertes und mit Dioxan behandeltes Trolitul verwendet. An den Stellen der Apparatur, an denen die Meßleitung an die einzelnen Kühltanks thermisch angekoppelt werden muß, sind kristalline Quarzplättchen als Isolatoren eingebaut. Der Isolationswiderstand ist besser als $10^{15}\,\Omega$. Der größte benutzte Ableitwiderstand

* Diese Lampe stellte dankenswerter Weise Herr Professor Dr. WILFRIED MEYER von der OSRAM-Ges., Berlin, zur Verfügung.

beträgt $10^{11}\,\Omega$, der kleinste Meßstrom 10^{-14} Amp. Kriechströme von der Anode fließen über den Präparathalter zur Erde ab und können nicht als Dunkelströme gemessen werden.

Temperaturen über 90° K werden mit Thermoelementen, darunter mit einem Thermoresistor gemessen.

Das Vakuum wird durch ein Penning-Manometer angegeben, dessen Meßgrenze 10^{-6} Torr ist.

Da der äußere Photoeffekt besonders leicht durch kondensierte Restgase beeinflußt wird, muß unbedingt für sehr gutes Vakuum gesorgt werden. Daher wird vor jeder Messung mehrere Tage lang die Apparatur bei laufender Pumpe wiederholt auf etwa 50 bis 100° C erwärmt. Nach Einfüllen des flüssigen Sauerstoffs in den äußeren Tank ist das Vakuum besser als 10^{-6} Torr, nach Einfüllen des flüssigen Wasserstoffes ist das Vakuum mit dem Penning-Manometer nicht mehr zu messen. Der innerste Tank mit dem Präparathalter und der Quarzplatte wird immer zuletzt abgekühlt. Während des Aufdampfens und des Messens ist stets der mittlere Tank mit flüssigem Wasserstoff gefüllt, so daß die eigentliche Meßzelle während der Messung dauernd von Wasserstofftemperatur umgeben ist. Auf diese Weise wird eine Kondensation von Restgasen auf die Meßschicht verhindert, wie aus den Messungen in § 3 hervorgeht.

Das Metall wird aus einem schmalen Wolframband verdampft, das vor jeder Beschickung im Hochvakuum geglüht wird. Beim Anheizen des Ofens in der Apparatur wird zunächst ein Teil des Metalls auf die geschlossene Blende gedampft, und erst dann wird die Quarzplatte zum Bedampfen freigegeben. Das Wolframband wird in der Apparatur nie völlig leer gedampft.

Nach Beendigung der Messung wird die Quarzplatte ausgebaut und die Dicke der Schicht nach dem Verfahren von Tolanski[8] bestimmt. Sie wird im folgenden als optische Dicke d angegeben.

§ 3. Ergebnisse

Die Messungen liefern den Photostrom bezogen auf die auffallende Lichtleistung, im folgenden mit lichtelektrische Empfindlichkeit I $\left(\text{in } \frac{\mu\text{A}}{W}\right)$ bezeichnet, als Funktion der Wellenlänge. In den Fig. 2 bis 5 sind die Ergebnisse der lichtelektrischen Messungen an den untersuchten Schichten wiedergegeben. Außerdem ist im rechten oberen Teil der Figuren das Widerstandsverhalten der Schichten dargestellt. Es stimmt mit dem in früheren Arbeiten gefundenen Verhalten völlig überein. In den Teilbildern sind mit *1*, *2* und *3* die Temperzustände

[8] Tolanski, S.: Nature, Lond. **153**, 314 (1954).

der untersuchten Schichten bezeichnet, bei denen jeweils auch die lichtelektrischen Empfindlichkeitskurven *1*, *2* und *3* gemessen sind.

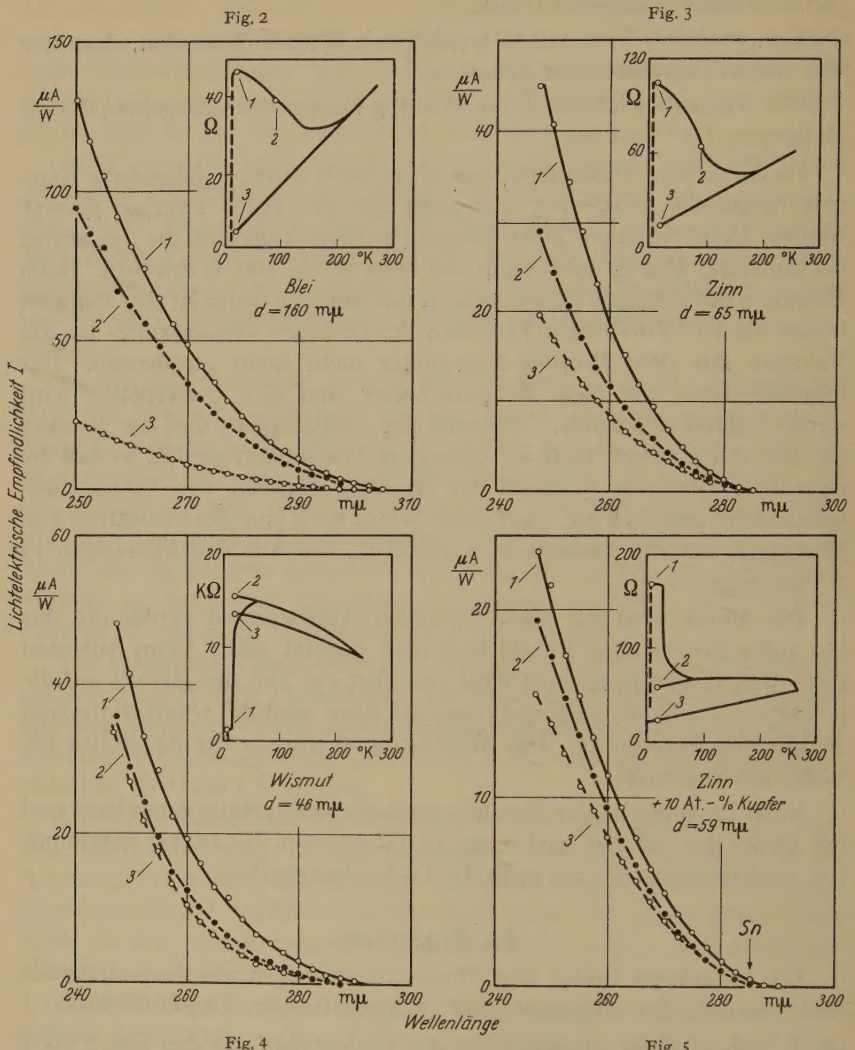


Fig. 2–5. Spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit und Widerstandsverhalten (im Teilbild) der untersuchten Schichten. Bei den im Widerstandsteilbild mit *1*, *2* und *3* bezeichneten Temperzuständen sind die lichtelektrischen Empfindlichkeitskurven *1*, *2* und *3* gemessen

In Fig. 2 sind die Ergebnisse einer bei 20° K aufgedampften Bleischicht dargestellt. Die Kurve *1* gibt die spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit der Schicht unmittelbar nach dem Aufdampfen wieder. Nach Erwärmen der Schicht auf 90° K ist die Kurve *2* gemessen. Alle

Meßpunkte dieser Kurve liegen im ganzen Meßbereich unterhalb der Kurve *1*. In der Nähe der langwelligen Grenze liegen die Werte der Kurve *2* in dieser Darstellung so wenig unterhalb der Kurve *1*, daß sie nicht mehr getrennt eingezeichnet werden können. Die Schicht wird schließlich auf 270° K erwärmt und erneut auf 20° K abgekühlt. Die anschließend ermittelte Kurve *3* zeigt auch hier eine Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit, wie sie schon beim Erwärmen der frisch kondensierten Schicht auf 90° K festgestellt wird, jedoch in besonders ausgeprägter Weise. Es wird also beim Tempern einer abschreckend kondensierten Bleischicht mit dem Abbau des Restwiderstandes auch die lichtelektrische Empfindlichkeit im ganzen Meßbereich verringert.

Fig. 3 zeigt das Verhalten einer Zinnschicht, welche bei 14° K kondensiert ist. Kurve *1* ist wiederum sofort nach dem Aufdampfen und Kurve *2* nach Erwärmen der Schicht auf 90° K ermittelt, während Kurve *3* bei 20° K gemessen ist, nachdem die Schicht auf 260° K erwärmt wurde. Die Meßpunkte der Kurve *2* können in der Nähe der langwelligen Grenze bei dieser Darstellung nicht mehr getrennt eingezeichnet werden. Auch hier findet man, daß das Tempern einer bei tiefer Temperatur entstandenen Zinnschicht die lichtelektrische Empfindlichkeit stark herabsetzt. Bei dieser Schicht ist allerdings die Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit nicht so groß wie bei der Bleischicht.

In Fig. 4 gibt die Kurve *1* die spektrale Empfindlichkeit einer Wismutschicht unmittelbar nach dem Aufdampfen bei 6,5° K wieder. Nach Erwärmen der Schicht auf 90° K und erneutem Abkühlen auf 20° K wird die Kurve *2* ermittelt. Es ist eine deutliche Verschiebung der langwelligen Grenze zu einer kleineren Wellenlänge eingetreten. Alle Meßpunkte der Kurve *2* liegen wiederum deutlich unterhalb der Kurve *1*. Nach Tempern der Schicht auf 250° K ist die Kurve *3* bei 20° K gemessen. Es zeigt sich abermals derselbe Tempereinfluß. Die Änderungen zwischen Kurve *2* und *3* sind jedoch viel geringer als diejenigen zwischen Kurve *1* und *2*. Die Werte der Kurve *3* unterscheiden sich in der Nähe der langwelligen Grenze so wenig von denjenigen der Kurve *2*, daß sie in der Fig. 4 nicht mehr eingezeichnet werden können. Die Veränderungen der lichtelektrischen Empfindlichkeitskurven entsprechen dem Widerstandsverhalten der Wismutschicht. Dies läßt sich besonders leicht an Hand einer Messung zeigen, bei der während des Temperns die lichtelektrische Empfindlichkeit *I* für die Wellenlänge 280 mμ als Funktion der Temperatur bestimmt wird. Das Ergebnis dieser Messung ist in Fig. 6 dargestellt. Nach dem Aufdampfen der Schicht ist die Empfindlichkeit zunächst bis etwa 13° K konstant. Mit dem Einsetzen der Gitterumwandlung bei 13,5° K nimmt die Empfindlichkeit plötzlich stark ab. Der Hauptabfall ist bis zu einer Temperatur von etwa 50 bis

60° K erfolgt, bei welcher ja auch das Maximum in der Temperkurve des Widerstandes durchlaufen ist. Ein weiteres Erwärmen der Schicht bis etwa 250° K macht sich auf die lichtelektrische Empfindlichkeit verhältnismäßig wenig bemerkbar.

In Fig. 5 werden die Ergebnisse einer Zinnschicht mit eingebauten Kupferatomen wiedergegeben. Zur Erzeugung dieser Schicht wird eine im Hochvakuum zusammengeschmolzene Legierung von Zinn mit 10 Atom-% Kupfer stoßartig vom Wolframband des Ofens verdampft. Bei sehr starkem, kurzzeitigen Heizen des Ofens erhält man erfahrungsgemäß eine Schicht in nahezu gleicher Zusammensetzung. Die Empfindlichkeitskurve *1* wird sofort nach dem Aufdampfen bei 8° K aufgenommen. Ein Vergleich mit Kurve *1* der reinen Zinnschicht (Fig. 3) läßt zweierlei erkennen. Einmal liegt die langwellige Grenze der Schicht mit Kupferzusatz langwelliger als bei der reinen Zinnschicht (Pfeil Sn), und zum anderen ist die Empfindlichkeit der Schicht mit Kupferzusatz beim kurzwelligen Teil der Kurve nur etwa halb so groß wie bei der reinen Schicht. Nach Tempern der Schicht auf 90° K und erneutem Abkühlen auf 20° K wird Kurve *2* ermittelt. Sie zeigt eine deutliche Verschiebung der langwelligen Grenze zu einem kleineren Wert. Alle Meßpunkte liegen deutlich unterhalb der Kurve *1*. Messungen, wie sie in Fig. 6 für Wismut wiedergegeben sind, zeigen, daß auch bei Zinnschichten mit Kupferzusatz die Verschiebung der langwelligen Grenze zusammen mit der Widerstandsumwandlung bei etwa 30° K auftritt. Auf eine Wiedergabe dieser Messungen soll hier verzichtet werden. Die Kurve *3* wird nach Erwärmen der Schicht auf 270° K und nochmaligem Abkühlen auf 20° K gemessen. Sie unterscheidet sich im langwelligen Teil nicht von Kurve *2*. Jedoch liegen die Meßpunkte der Kurve *3* auf der kurzwelligen Seite weit unterhalb der Kurve *2*.

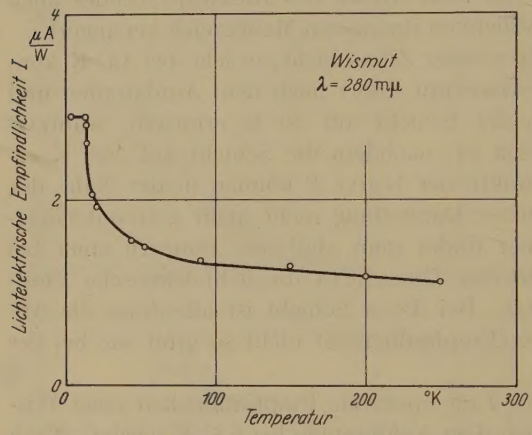


Fig. 6. Lichtelektrische Empfindlichkeit einer Wismutschicht für $\lambda = 280$ mμ als Funktion der Temperatur

Bei einem Vergleich der an den Blei- und Zinnschichten gemessenen Kurven *1*, *2* und *3* mit den entsprechenden an der Wismutschicht gefundenen fällt auf, daß beim Tempern der beiden erstgenannten Schichten — im Gegensatz zum Wismut — die Kurvenform stark geändert

wird. Die Meßpunkte der Kurven *2* und *3* der beiden Schichten lassen sich durch Multiplikation der Meßwerte mit einem im ganzen Bereich konstanten Faktor recht gut auf die entsprechenden Kurven *1* legen. Demgegenüber kann man die Empfindlichkeitskurven der Wismutschicht durch Verschiebung nahezu zur Deckung bringen.

Ähnlich wie das Wismut verhält sich auch die Zinnschicht mit 10 Atom-% Kupfer. Auch hier lassen sich Kurve *1* und *2* durch Verschiebung recht gut zur Deckung bringen. Allerdings weicht Kurve *3* in ihrer Form stark von den Kurven *1* und *2* ab.

Bekanntlich können spektrale Empfindlichkeitskurven lichtelektrischer Messungen in ihrer Form wie auch in der Lage der langwelligen Grenze außerordentlich leicht durch Oberflächenverunreinigungen beeinflußt werden. Deshalb sind die in § 2 beschriebenen Vorkehrungen für gutes Vakuum vor jeder Messung wiederholt worden. Die Verunreinigungen machen sich im Gebiet der langwelligen Grenze besonders stark bemerkbar. Um die Sauberkeit der Metalloberfläche zu prüfen, werden bei jeder Messung nach dem Aufdampfen der Schicht in der Nähe der langwelligen Grenze einige Meßpunkte ermittelt. Bevor die Schicht über die Aufdampftemperatur erwärmt wird, werden diese Punkte wiederum gemessen, um festzustellen, ob inzwischen irgendwelche Veränderungen durch Restgasbelegung aufgetreten sind.

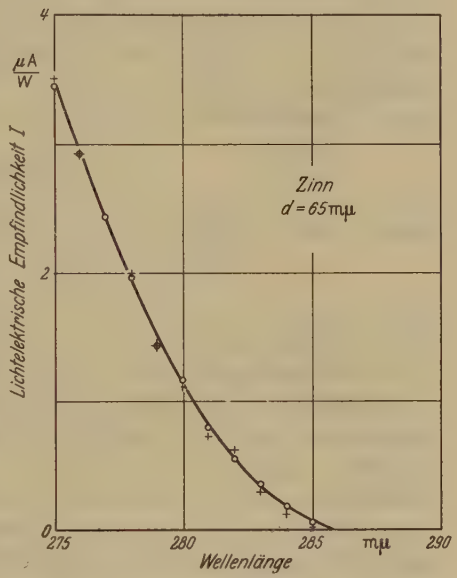


Fig. 7. Beispiel einer Kontrollmessung in der Nähe der langwelligen Grenze. Bezeichnungen im Text

Als ein für alle Schichten typisches Beispiel einer solchen Kontrollmessung sollen die Ergebnisse einer bei 14° K aufgedampften Zinnschicht in Fig. 7 gezeigt werden. Die Meßpunkte, die unmittelbar nach dem Aufdampfen der Schicht gemessen werden, sind durch Kreuze dargestellt. Als erster Wert ist der für $\lambda = 280$ mμ 40 sec nach Beendigung des Aufdampfens ermittelt. Die Schicht wird zunächst nicht über ihre Aufdampftemperatur erwärmt. Nach $2^1/_4$ Std wird die Messung bei 14° K wiederholt. Diese Werte sind als Kreise eingezeichnet. Wie man sieht, sind die Meßwerte gut reproduzierbar, und ein Einfluß von Restgasen nach dem Aufdampfen kann deshalb wohl ausgeschlossen werden.

Ferner wird bei jeder Messung nachgeprüft, ob der Photostrom der Meßzelle bei der an die Anode gelegten Spannung von $+30$ V gegen Erde gesättigt ist. Dies ist bei den in dieser Anordnung untersuchten Schichten bereits bei einer Spannung von wenigen Volt der Fall.

§ 4. Darstellung der Ergebnisse nach der Fowlerschen Methode

Bevor die Ergebnisse diskutiert werden, sollen die Messungen in einer von FOWLER[9] vorgeschlagenen Auftragung dargestellt werden. FOWLER hat, um die Temperaturabhängigkeit der spektralen Empfindlichkeitskurven in der Nähe der langwelligen Grenze zu erklären, eine Theorie des Photoeffekts entwickelt. Er erhält für die bei einer Temperatur T gemessenen lichtelektrischen Empfindlichkeit I den Ausdruck[10]

$$\frac{I}{T^2} = M f(\delta). \tag{1}$$

Dabei ist M die Mengenkonstante. Das Argument der Funktion f ist

$$\delta = \frac{h\nu - e\varphi}{kT}$$

mit der Austrittsarbeit $e\varphi$.

Es hat sich gezeigt, daß es in den weitaus meisten Fällen möglich ist, die gemessene Kurve in einer entsprechenden Auftragung mit der theoretischen Kurve (I) durch Verschieben in horizontaler und vertikaler Richtung zur Deckung zu bringen. Hierdurch hat die Fowlersche Theorie eine gute Bestätigung gefunden. Aus den beiden Verschiebungen lassen sich die langwellige Grenze, die das Metall am absoluten Nullpunkt hat und die Mengenkonstante, die ein Maß für die Steilheit der lichtelektrischen Empfindlichkeitskurve ist, entnehmen.

Für $T \to 0$ geht der Fowlersche Ausdruck (1) in die Form über

$$\text{und} \qquad \left.\begin{aligned} I &= 0 && \text{für} \quad h\nu < e\varphi \\ I &= \frac{M}{k^2}(h\nu - e\varphi)^2 && \text{für} \quad h\nu > e\varphi. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Zur Auswertung der Meßergebnisse, die bei tiefer Temperatur ermittelt werden, läßt sich diese Gleichung heranziehen. Man trägt zweckmäßig $\sqrt{I}$ über $h\nu$ auf. Die Meßpunkte müssen dann nach FOWLER auf einer Geraden liegen, deren Schnittpunkt mit der Abszisse die Austrittsarbeit bestimmt. Aus der Steigung der Geraden läßt sich die Mengenkonstante M ermitteln.

---

[9] FOWLER, R.H.: Phys. Rev. **38**, 45 (1931).

[10] Siehe z.B.: SIMON, H., u. R. SUHRMANN: Der lichtelektrische Effekt und seine Anwendungen. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1958. Dort ist auch die Funktion $\log f(\delta)$ tabelliert.

Die Auswertung der Meßergebnisse ist sowohl nach der Gl. (1) als auch nach der Näherung (2) vorgenommen. Dabei hat sich gezeigt, daß

Fig. 8

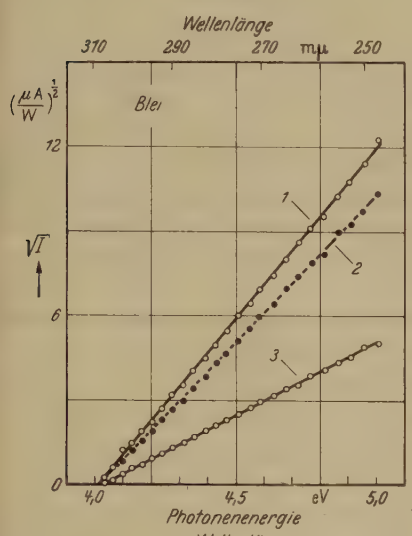
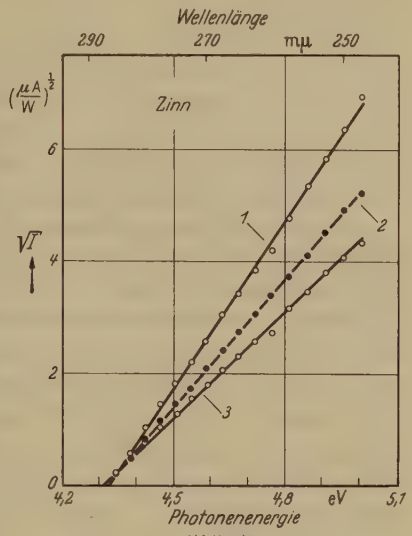


Fig. 9



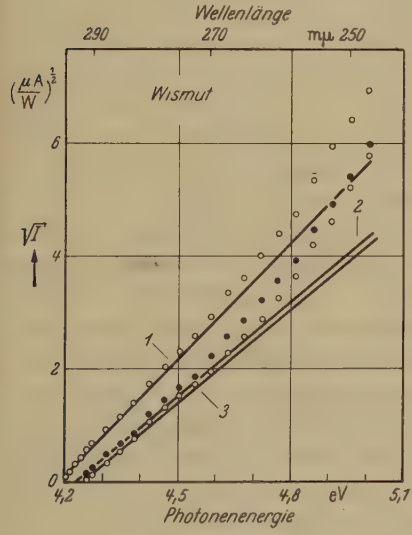


Fig. 10

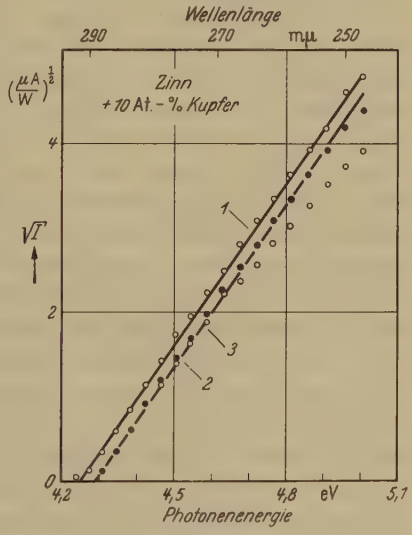


Fig. 11

Fig. 8—11. Darstellung der lichtelektrischen Empfindlichkeitskurven *1*, *2* und *3* der Schichten aus Fig. 2—5 nach Gl. (2)

im Meßbereich unterhalb 90° K beide Fowlerschen Darstellungen gleichwertig sind. Deshalb sollen die Messungen im folgenden nur in der Tieftemperaturnäherung dargestellt werden. In den Fig. 8 bis 11 sind

die Ergebnisse aus den Fig. 2 bis 5 wiedergegeben. Es ist $\sqrt{I}$ über der Photonenenergie aufgetragen. Mit *1*, *2* und *3* werden wiederum die Meßwerte der entsprechenden lichtelektrischen Empfindlichkeitskurven bezeichnet.

Fig. 8 zeigt, daß sich die einzelnen Meßpunkte der Bleischicht recht gut durch Geraden verbinden lassen. Aus dieser Darstellung läßt sich deutlich das Verhalten der Bleischicht beim Tempern ablesen. Die in Fig. 2 ersichtliche Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit zeigt sich hier als eine Abnahme der Steigung der Geraden. Ferner ist ein geringfügiges Zurückweichen der langwelligen Grenze zu bemerken.

Auch bei der Zinnschicht aus Fig. 3 lassen sich alle Meßpunkte auf Fowler-Geraden legen, wie aus Fig. 9 zu ersehen ist. Die Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit zeigt sich in derselben Weise wie bei der Bleischicht. Erwähnt sei, daß bei allen untersuchten Zinnschichten nach Tempern auf etwa 260° K eine sehr kleine Verschiebung der langwelligen Grenze zu größeren Werten auftritt.

Während die an Blei- und Zinnschichten ermittelten Meßergebnisse sich im ganzen Meßbereich durch Fowler-Geraden darstellen lassen, ist dies bei den Wismutschichten nicht möglich. Die Meßpunkte der Empfindlichkeitskurven *1*, *2* und *3* der Wismutschicht aus Fig. 4 sind in Fig. 10 in der Fowlerschen Auftragung eingezeichnet. Man ersieht sogleich, daß sich nicht alle Punkte der einzelnen Kurven auf eine Gerade legen lassen. Die jeweils eingezeichnete Gerade ist so gewählt, daß die langwelligsten Meßpunkte möglichst mit ihr zur Deckung kommen. Man sieht, daß dann die Meßpunkte im kurzwelligen Bereich in zunehmendem Maße über den einzelnen Geraden liegen. Diese Abweichungen zeigen sich natürlich in derselben Weise auch in der anderen Fowlerschen Auftragung, wenn man versucht, die theoretische Fowler-Kurve der experimentellen Kurve in der Nähe der langwelligen Grenze anzupassen. SUHRMANN, WEDLER und DIERK[11] fanden an Wismutfilmen, welche bei 90° K kondensiert wurden, das gleiche Verhalten, wenn sie ihre Schichten nach Tempern auf Zimmertemperatur erneut auf 90° K abkühlten*.

Auch bei Zinnschichten mit Kupferzusatz lassen sich nicht alle Meßpunkte auf eine Fowler-Gerade (bzw. Fowler-Kurve) legen. Wie man aus Fig. 11 ersieht, liegen die Meßpunkte der Kurve *1* zwar auf einer Geraden, bei Kurve *2* und in noch stärkerem Maße bei Kurve *3* weichen jedoch die Meßpunkte auf der kurzwelligen Seite stark nach unten ab. Die Punkte der Kurve *3* fallen in der Nähe der langwelligen Grenze mit den

* Diese Autoren fanden ferner, daß die langwellige Grenze getemperter Wismutfilme temperaturabhängig ist, was durch die hier vorliegenden Messungen bestätigt werden konnte. Alle Messungen an Wismutschichten wurden aus diesem Grunde bei 20° K bzw. darunter ausgeführt.

[11] SUHRMANN, R., G. WEDLER u. E.-A. DIERK: Z. Physik **153**, 96 (1958).

Werten der Kurve 2 zusammen. Sie können nicht mehr getrennt eingezeichnet werden.

Die beim Tempern der Wismutschicht und Zinnschicht mit Kupferzusatz zusammen mit den charakteristischen Widerstandsänderungen auftretenden Verschiebungen der langwelligen Grenze lassen sich leicht aus den Fig. 10 und 11 entnehmen.

Tabelle. *Daten des Photoeffekts für verschiedene Metallschichten*

Benutzte Temperaturen: Zum Kondensieren T_0, zum Anlassen T und zur Messung T_1

Substanz	Dicke d in mμ	Temperatur in °K			Grenzwellenlänge λ_0 in mμ	Mengenkonstante M in $10^{-13} \cdot \frac{A}{W \cdot Grad^2}$
		T_0	T	T_1		
Blei	153	20	20	20	$309{,}4 \pm 0{,}3$	26 ± 5
	bis	20	90	20 (und 90)	$308{,}5 \pm 0{,}3$	16 ± 1
	250	20	250	20	$307{,}1 \pm 0{,}3$	$4{,}3 \pm 0{,}2$
Zinn	57	14	14	14	$286{,}5 \pm 0{,}4$	11 ± 2
	bis	14	90	20 (und 90)	$286{,}3 \pm 0{,}3$	$7{,}4 \pm 0{,}9$
	70	14	260	20	$287{,}7 \pm 0{,}3$	$5{,}3 \pm 0{,}7$
Wismut	45	6,5—12,5	6,5—12,5	6,5—12,5	$295{,}5 \pm 0{,}4$	$7{,}6 \pm 0{,}9$
	bis	6,5—12,5	20	20	$292{,}6 \pm 0{,}7$	$5{,}5 \pm 0{,}9$
	70	6,5—12,5	270	20	$291{,}3 \pm 0{,}2$	$4{,}9 \pm 0{,}3$
Zinn + 10 At.-% Kupfer	59	7,5—8,5	7,5—8,5	7,5—8,5	291,9	5,8
		7,5—8,5	90	20	288,9	6,3
		7,5—8,5	270	20	288,7	6,6

In der Tabelle sind alle Ergebnisse zusammengestellt. Die Spalte 2 gibt jeweils die kleinste und größte Dicke d der untersuchten Schichten an. In den Spalten 4 und 5 sind die Mittelwerte und die Fehlergrenzen der langwelligen Grenze λ_0 und der Mengenkonstanten M aufgeführt. In Spalte 3 werden die Kondensations- und Meßtemperatur wiedergegeben sowie die höchste Temperatur (Anlaßtemperatur), der die Schichten vor den jeweiligen lichtelektrischen Messungen ausgesetzt sind. Bei den Wismutschichten und der Zinnschicht mit 10 Atom-% Kupfer sind die angeführten Ergebnisse durch Anpassung der Fowler-Kurve in der Nähe der langwelligen Grenze bestimmt. Da der Kupfergehalt bei der Sn/Cu-Schicht von Messung zu Messung doch etwas schwankt, sind in der letzten Reihe die Werte für nur eine Schicht angegeben. Diese Schicht zeigt in ihrem Widerstandsverhalten die größte Übereinstimmung mit den Messungen von SCHERTEL an Zinnschichten mit 10 Atom-% Kupfer[6]. Die relativ große Schwankung der Meßergebnisse bei den auf 20° K getemperten Wismutschichten kommt daher, daß bei dieser Temperatur die Umwandlung noch nicht völlig abgeschlossen ist.

§ 5. Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Blei- und reinen Zinnschichten lassen sich im ganzen Meßbereich durch Fowler-Kurven darstellen. Dies ist bei den Wismutschichten und Zinnschichten mit Kupferzusatz nicht möglich. Da Wismut eine komplizierte Bandstruktur hat, muß auf eine genaue Analyse der Messungen, die hier auch in der Nähe der langwelligen Grenze durchgeführt wurden, verzichtet werden. Auch die Abweichungen von der Fowler-Kurve, welche beim Tempern der Sn/Cu-Schichten auftreten, können nicht erklärt werden. SUHRMANN, WEDLER und DIERK, die ebenfalls Wismutschichten untersucht haben, deuten ihre Abweichungen von der Fowler-Kurve durch eine zusätzliche Elektronenemission aus einem weiteren Band[11].

a) Änderung der lichtelektrischen Empfindlichkeit beim Tempern. Bei den vorliegenden Messungen ist der Photostrom auf die auffallende Lichtleistung bezogen. Es wäre jedoch richtiger, ihn auf die absorbierte Leistung zu beziehen. HASSE hat die optische Reflexion und Durchlässigkeit an abschreckend kondensierten Zinn- und Wismutschichten, sowie an Zinnschichten mit 13 Atom-% Kupferzusatz im Wellenlängenbereich von 250 mμ bis 4 μ untersucht[12]. Aus seinen Messungen läßt sich die Änderung der Absorption beim Tempern dieser Schichten ermitteln. Dabei ergibt sich, daß die Absorption im Wellenlängenbereich der hier vorliegenden lichtelektrischen Untersuchungen beim Zinn um 12 bis 15% und beim Wismut um 8 bis 11% abnimmt. Beim Zinn mit 13 Atom-% Kupfer nimmt die Absorption der getemperten Schicht in diesem Meßbereich sogar auf 125 bis 135% zu. Demnach würde man auch bei Messungen, bei denen der Photostrom auf die absorbierte Lichtleistung bezogen wird, eine starke Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit beim Tempern der abschreckend kondensierten Schichten erhalten.

Eine ähnliche Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit mit dem Tempern finden auch SUHRMANN und PIETRZYK[13] an Al-, Zn- und Cd-Schichten, welche bei 83° K kondensiert sind. Die Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit beim Tempern einer gestörten Schicht scheint demnach ein sehr allgemeiner Vorgang zu sein.

Mit dem Tempern einer abgeschreckt kondensierten Schicht wird der Restwiderstand durch Ausscheiden von Störungen abgebaut. Da bei lichtelektrischen Messungen in der Nähe der langwelligen Grenze nur die sog. freien Elektronen (Leitungselektronen) als Photoelektronen erfaßt werden, liegt es nahe, auch die Abnahme der lichtelektrischen

[12] HASSE, J.: Z. Physik **157**, 166 (1959).
[13] SUHRMANN, R., u. J. PIETRZYK: Z. Physik **122**, 600 (1944).

Empfindlichkeit beim Tempern einer gestörten Schicht mit der Ausscheidung von Störungen in Zusammenhang zu bringen. Ein Einfluß weiterer Größen, wie Zustandsdichte der Elektronen oder Oberflächenrauhigkeit der Schicht, ist nicht leicht zu übersehen und bleibt im folgenden daher unberücksichtigt.

Bekanntlich kann ein völlig freies Elektron kein Lichtquant absorbieren, da wegen des sehr kleinen Impulses des Lichtquants nicht gleichzeitig Energie- und Impulssatz befriedigt werden können. Bei Absorption eines Lichtquants durch ein Elektron muß daher ein weiterer Stoßpartner anwesend sein, der für den entsprechenden Impulsausgleich sorgt. Als dritter Stoßpartner kann ein Bestandteil des Metallgitters auftreten[14]. Neben anderen kommen die eingebauten Gitterfehler hierfür in Betracht. Eine Ausscheidung der Störungen durch Tempern ist demnach gleichbedeutend mit einer Verringerung der für den Photoeffekt notwendigen dritten Stoßpartner.

Bei den vorliegenden Messungen werden Lichtquanten verwandt, deren Energie bis zu 0,8 eV (Bi) bzw. 0,67 eV (Sn) größer ist als die Austrittsarbeit. Die Photoelektronen müssen daher aus Energieniveaus stammen, die höchstens um diese Beträge unter der Fermi-Kante liegen. Dieselben Energieniveaus werden auch bei der Absorption im ultraroten Spektralgebiet (Leitfähigkeitsabsorption) erfaßt. Eine Verringerung der dritten Stoßpartner durch Ausscheiden von Störungen beim Tempern müßte sich also auf den Photoeffekt und die Ultrarotabsorption in derselben Weise auswirken. Tatsächlich zeigen die Messungen von Hasse[13], daß die Absorption im Spektralgebiet unter 1 eV beim Tempern der erwähnten Schichten stark abnimmt. Durch Tempern auf etwa 250° K geht die Absorption bei einer Photonenenergie von 0,3 eV auf 40% beim Wismut bzw. auf 35% beim Zinn zurück. Diese Abnahme entspricht recht gut der Verringerung der lichtelektrischen Empfindlichkeit beim Tempern dieser Schichten.

b) Änderungen der langwelligen Grenze beim Tempern. Die bei Blei- und Zinnschichten mit dem Tempern auftretenden Änderungen der langwelligen Grenze sind klein und können nicht erklärt werden. Beim Tempern der bei tiefer Temperatur abgeschreckt kondensierten Wismutschichten und Zinnschichten mit Kupferzusatz treten in einem kleinen Temperaturbereich relativ große Verschiebungen der langwelligen Grenze zu kürzeren Wellenlängen auf. Diese Zunahme der Austrittsarbeit steht im unmittelbaren Zusammenhang mit den großen Widerstandsänderungen, die ja in demselben Temperaturbereich ablaufen. In der Einleitung wird bereits darauf hingewiesen, daß diese Schichten unmittelbar

[14] Eine Übersicht über die die lichtelektrische Ausbeute bestimmenden Faktoren geben Mayer, H., u. H. Thomas: Z. Physik **147**, 419 (1957).

nach der Kondensation bei tiefer Temperatur in einem der Schmelze sehr ähnlichen Zustand vorliegen, der sich beim Erwärmen in das normale Gitter umwandelt. Man kann daher annehmen, daß diese Strukturänderungen beim Tempern die Zunahme der Austrittsarbeit hervorrufen.

Änderungen der Austrittsarbeit bei Strukturumwandlungen sind sehr oft beobachtet worden. So fand Goetz bei lichtelektrischen Messungen für Zinn im geschmolzenen Zustand eine kleinere Austrittsarbeit also für festes Zinn[15]. Über das lichtelektrische Verhalten des Wismuts am Schmelzpunkt liegen bisher noch keine Messungen vor. Nach Kontaktpotentialmessungen von Kurzke und Rottgardt hat flüssiges Wismut ebenfalls eine kleinere Austrittsarbeit als festes[16]. Diese Ergebnisse stützen die obige Deutung.

Mein Dank gilt in erster Linie meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Hilsch, für seine stete Förderung der Arbeit durch Diskussionen und Ratschläge. Es ist mir eine Freude, auch Herrn Professor Dr. W. Buckel und Herrn Dr. F. Fischer für ihre vielen Diskussionen und Hinweise herzlich zu danken. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte dankenswerter Weise Apparate zur Durchführung dieser Messungen zur Verfügung.

[15] Goetz, A.: Z. Physik **53**, 494 (1929).

[16] Kurzke, H., u. J. Rottgardt: Z. Physik **109**, 341 (1938). Es muß erwähnt werden, daß diese Autoren für Zinn am Schmelzpunkt das entgegengesetzte Verhalten finden.

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg

Lebenslauf

Am 8. April 1927 wurde ich, Friedhold Baumann, als zweites Kind des Kaufmanns Heinrich Baumann und dessen Ehefrau Johanna geb. Müller in Stuttgart-Bad Cannstatt geboren. Nach vier Jahren Grundschule besuchte ich die Wilhelms-Oberschule in Stuttgart. Mitte 1943 wurde ich als Luftwaffenhelfer und ein Jahr später zum Wehrdienst eingezogen. Ende 1946 konnte ich im Landschulheim am Solling zu Holzminden meine Schulausbildung fortsetzen. Dort erwarb ich am 27. Februar 1948 das Reifezeugnis. Ab Wintersemester 1948/49 studierte ich an der Georg-August-Universität zu Göttingen Physik. Im Wintersemester 1950/51 legte ich die Vordiplomprüfung und nach längerer Krankheit am 18. Juli 1956 die Hauptdiplomprüfung in Physik ab. Die vorgelegte Dissertation wurde in den letzten Jahren von mir als experimentelle Arbeit am I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen angefertigt. Meine akademischen Lehrer sind die Professoren: Dr. R. Becker, Dr. J. Goubeau, Dr. R. Hilsch, Dr. H. Kopfermann, Dr. G. Leibfried, Dr. W. Paul, Dr. H. Pick, Dr. R. W. Pohl, Dr. F. Rellich, Dr. F. Sauter, Dr. Th. Schneider, Dr. W. Tollmien und Dr. E. Wicke.